

Bibliographic Information

Preparation of 2-(nitroimino)imidazolidine as insecticides. Shiokawa, Kozo; Tamura, Tatsuo; Moriie, Koichi; Shibuya, Katsuhiko. (Nihon Tokushu Noyaku Seizo K. K., Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho (1990), 4 pp. CODEN: JKXXAF JP 02207083 A2 19900816 Heisei. Patent written in Japanese. Application: JP 89-24782 19890204. CAN 114:62097 AN 1991:62097 CAPLUS (Copyright 2004 ACS on SciFinder (R))

Patent Family Information

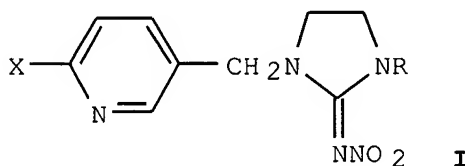
<u>Patent No.</u>	<u>Kind</u>	<u>Date</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
JP 02207083	A2	19900816	JP 1989-24782	19890204
JP 2822050	B2	19981105		

Priority Application

JP 1989-24782 19890204

Abstract

The title compds. I [R = (substituted) alkyl, (halo)alkenyl, alkynyl, aralkyl, arom. heterocyclylmethyl; X = halo, alkyl], useful as insecticides (no data), are prepd. by alkylation of I (R = H) with RM (R = defined in the first compds.; M = halo, OSO₂T; T = Me, OMe, Ph, p-tolyl) in presence of bases and phase-transfer catalysts in inert solvents. Thus, a soln. contg. I (R = H, X = Cl), PhCH₂N+Et₃ Cl⁻, and KOH in CH₂Cl₂ was treated dropwise with (MeO)₂SO₂ at 6-13° over 1 h and stirred 3 h at 6-13° to give 82% I (R = Me, X = Cl).



THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑫ 公開特許公報(A) 平2-207083

⑤ Int. Cl.³
C 07 D 401/06識別記号 庁内整理番号
6742-4C

⑬ 公開 平成2年(1990)8月16日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 2-ニトロイミノイミダゾリジン類の製法

⑯ 特 願 平1-24782

⑰ 出 願 平1(1989)2月4日

⑱ 発 明 者 塩 川 紘 三 神奈川県川崎市多摩区宿河原2-23-30
 ⑱ 発 明 者 田 村 達 雄 東京都西多摩郡羽村町羽中1-7-30
 ⑱ 発 明 者 盛 家 晃 一 東京都台東区上野5-7-11
 ⑱ 発 明 者 渋谷 克 彦 東京都八王子市並木町39-15
 ⑲ 出 願 人 日本特殊農業製造株式会社 東京都中央区日本橋本町2丁目7番1号
 ⑳ 代 理 人 弁理士 川原田 一穂

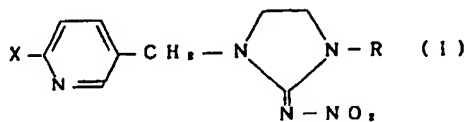
明 細 書

1. 発明の名称

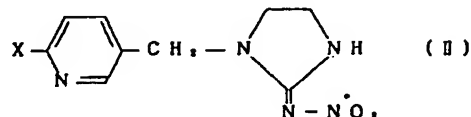
2-ニトロイミノイミダゾリジン類の製法

2. 特許請求の範囲

式:

〔式中、Xはハロゲン原子又はアルキル基を示し、
そしてRはアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、
ハロアルキル基、ハロアルケニル基、アルコキ
シアルキル基、アルキルチオアルキル基、アラ
ルキル基又は芳香族ヘテロ環式基と結合したメ
チル基を示す。〕で表わされる2-ニトロイミノイミダゾリジン類
を製造するに、

式:



〔式中、Xは前記と同じ。〕

で表わされる化合物と、

式:



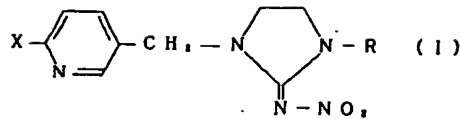
〔式中、Rは前記と同じ、そして

Mはハロゲン原子又は-O-SO₂Tを示し、こ
こでTはメチル、メトキシ、フェニル又はp-トリ
ルを示す。〕で表わされるアルキ化剤とを、塩基及び相間移動
触媒の存在下、不活性溶媒中で反応させることを
特徴とする、上記式(I)の2-ニトロイミノイ
ミダゾリジン類の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は2-ニトロイミノイミダゾリジン類の
製法に関する。

式:



(式中、Xはハロゲン原子又はアルキル基を示し、そして

Rはアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、ハロアルキル基、ハロアルケニル基、アルコキシアルキル基、アルキルチオアルキル基、アラルキル基又は芳香族ヘテロ環式基と結合したメチル基を示す。)

で表わされる2-ニトロイミノイミダゾリジン類は、特開昭62-81382号に記載される殺虫活性を有する化合物である。

特開昭62-81382号によれば、式(I)の化合物は、エチレンジアミン類とニトログアニジンとを反応させるか、又は、相当する2-ニトロイミノイミダゾリジン類と、3-ピリジルメチルハライド類とを反応させることにより、得られる。

動触媒の存在下、不活性溶媒中で反応させることを特徴とする、前記式(I)の2-ニトロイミノイミダゾリジン類の製造方法。

本発明の方法は、文献未記載の新規方法であり、目的式(I)の化合物を、高収率、高純度で得ることを可能にすると共に、操作上も簡便である。

本発明の方法に於ける式(II)の化合物は、特開昭61-267575号に記載される公知のものであり、その具体例としては、

1-(2-クロロ-5-ピリジルメチル)-2-ニトロイミノイミダゾリジン、

1-(2-メチル-5-ピリジルメチル)-2-ニトロイミノイミダゾリジン、

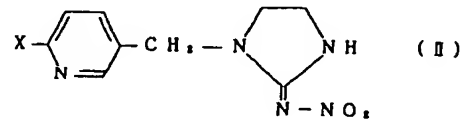
を例示できる。

同様に式(III)の化合物は、有機化学の分野でよく知られたものである。

本発明の方法を実施するに際して、用いられる塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド又はポタシウム-

本発明者等は、前記式(I)の2-ニトロイミノイミダゾリジン類をより簡便且つ効率的に得る方法を検討した結果、この度、下記で示される方法を見出した。即ち、前記式(I)の2-ニトロイミノイミダゾリジン類を製造するに、

式:



(式中、Xは前記と同じ。)

で表わされる化合物と、

式:



(式中、Rは前記と同じ、そして

Mはハロゲン原子又は-O-SO₂-Tを示し、ここで

Tはメチル、メトキシ、フェニル又はp-トリルを示す。)

で表わされるアルキル化剤とを、塩基及び相間移

tert-ブトキシド等のアルカリ金属のアルコキシド類を挙げることができる。

同様に相間移動触媒としては、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムブロマイド等の4級アンモニウム塩又は18-クラウン-6等を挙げることができる。

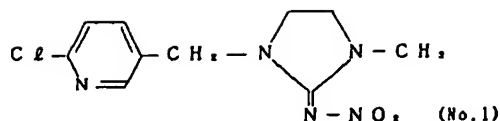
同様に不活性溶媒としては、塩化メチレン、ベンゼン、トルエン、ヘキサン等を挙げることができる。

本発明の方法は、反応温度として、約-10℃~約60℃、好ましくは約0℃~約30℃の間で行うことができる。

また反応は、常圧の下で行うことが好ましいが、加圧または減圧下で操作することもできる。

次に本発明の方法を、下記の実施例により具体的に示すが、本発明はこれのみに限定されるべきものではない。

実施例1



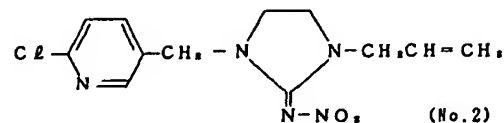
1-(2-クロロ-5-ピリジルメチル)-2-ニトロイミノイミダゾリジン(255.5g)を、塩化メチレン(1.5ℓ)に加える。この溶液にトリエチルベンジルアンモニウムクロライド(11.4g)と水酸化カリウム(85.6g)を加え、室温で30分攪拌すると、均一な溶液となる。反応フラスコを氷浴中で冷却しながら、6~13℃でジメチル硫酸150gを1時間にわたって滴下する。その後、6~13℃で3時間攪拌する。塩化メチレン層を分液後、1%塩酸水溶液、水で洗い無水硫酸ナトリウムで乾燥する。減圧下に塩化メチレンを留去し、残渣をエタノールより再結晶すると、目的の mp. 107.5~108.5℃の1-(2-クロロ-5-ピリジルメチル)-3-メチル-2-ニトロイミノイミダゾリジン(222g)が得られる。収率82%。

ジン(201g)が得られる。収率68%。

上記実施例1及び2と同様の方法に従って得られる式(1)の化合物を下記表に示す。

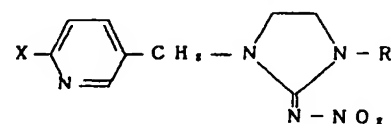
(以下余白)




実施例2

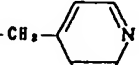
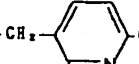


1-(2-クロロ-5-ピリジルメチル)-2-ニトロイミノイミダゾリジン(255.5g)を、塩化メチレン(1.5ℓ)に加える。この溶液にトリエチルベンジルアンモニウムクロライド(11.4g)と水酸化カリウム(85.6g)を加え、室温で30分攪拌すると、均一な溶液となる。反応フラスコを氷浴中で8~15℃に冷却しながら、アリルブロマイド(140g)を2時間にわたって滴下する。その後15℃で8時間攪拌する。内容物を氷に注ぎ、塩化メチレン層を分液後、1%塩酸水溶液、水で洗い、無水硫酸ナトリウムで乾燥する。減圧下に塩化メチレンを留去し、残渣をエタノールより再結晶すると、目的の mp. 103~105℃の1-アリル-3-(2-クロロ-5-ピリジルメチル)-2-ニトロイミノイミダゾリ

第1表



化合物No.	X	R	
3	Cl	-C ₂ H ₅	mp. 98~101℃
4	Cl	-C ₂ H ₅ -n	n _D ²⁰ 1.5795
5	Cl	-C ₂ H ₅ -iso	mp. 138~142℃
6	Cl	-C ₄ H ₉ -n	n _D ²⁰ 1.5820
7	Cl	-C ₈ H ₁₇ -n	mp. 59~62℃
8	Cl	-C ₁₀ H ₂₁ -n	n _D ²⁰ 1.5540
9	Cl	-CH ₂ C≡CH	mp. 101~102℃
10	Cl	-CH ₂ - 	
11	Cl	-CH ₂ - 	mp. 126~128℃
12	Cl	-CH ₂ - 	mp. 143~144℃

化合物No.	X	R	
13	Cl		mp. 146~148℃
14	Cl		mp. 128~131℃
15	Cl	-CH ₂ OCH ₃	
16	Cl	-CH ₂ CH ₂ Cl	
17	CH ₃	CH ₃	
18	CH ₃	C ₂ H ₅	